



⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57-185349

⑫ Int. Cl.¹
C 08 L 77/00
C 08 K 3/16

識別記号
CAM

庁内整理番号
6820-4J
6911-4J

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 包装用ポリアミドフィルム

大津市園山1丁目1番1号東レ
株式会社淀賀事業場内

⑮ 特 願 昭56-54372

⑯ 発 明 者 吉井俊哉

⑰ 出 願 昭56(1981)4月13日

大津市園山1丁目1番1号東レ
株式会社淀賀事業場内

⑱ 発 明 者 阿部晃一

⑲ 出 願 人 東レ株式会社

大津市園山1丁目1番1号東レ

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

株式会社淀賀事業場内

⑳ 発 明 者 河上憲市

明 細 書

1 発明の名称 包装用ポリアミドフィルム

2 発明の背景技術

少なくとも一層の全炭化水素化合物を含有する
ポリアミドフィルムは、従来知られており、

3 発明の目的を説明

本発明は、全炭化水素化合物を含有するガス透
過性の小さい包装用ポリアミドフィルムに関する
ものである。

ポリカーボネート、ポリヘキサメチレン
アジペートなどのポリアミドからなるフィルムは、
引張強度、弾性率、耐熱性など優れた特性を有し
ており、しかも従来のガス透過性が小さいた
めに食品包装などに広く用いられている。しか
し、食料などの保存期間をさらに長くする
ため、ガス透過性をより一層小さくすることが要
求されている。

従来、このような要求に対応するため、ポリ
アミドに炭化水素化合物を添加するなどのガス透過性の

小さいポリアミドフィルムを製造し
たフィルムが、従来知られており、
エチレン-酢酸ビニル共重合体の可塑性をポリ
アミドに付与したフィルムが知られているが、
かかるフィルムは、フィルム厚が厚く、ハイ
ストレッチと呼ばれる高伸縮性を有するた
め、フィルムが白化したり、変形したりするだ
けでなく、従来のようなガス透過性が大きくなつて
しまうという欠点がある。

また、かかるフィルムは、それを製造する際に
溶剤を必要とするため、溶剤の除去が必要となる
ため、コストが高くなるという欠点がある。

本発明の目的は、上記従来の欠点を解消し
、包装用フィルムとしてポリアミドフィルム
が有している有用な特性、すなわち、耐熱性、
弾性率、透明性、印刷適性、ラミネート適性など
を損うことなく、炭素、炭素、炭素、ヘキサメ
チレンなどのガス透過性を小さく、具体的に
は、ポリアミドフィルム中の酸素透過性を
小さくし、ポリアミドフィルムを製造する

とするものである。

すなわち 本発明以上記述した組成物の、次の組成、すなわち、少なくとも一種の金属ヘロゲン化物を、10~130μmを含有せしめた包膜用ポリアクリドフィルムを形成とするものである。

本発明において、ポリアクリドに含有せしめる金属ヘロゲン化物の含有量は、10μm以上、好ましくは40μm以上でないと、ガス透過性を小さくする効果は限られる。また、含有量が130μmを超えるとガス透過性が急激に大きくなる。2種以上の金属ヘロゲン化物を含有せしめる場合は、その合計含有量が上記範囲を満足するようにする必要がある。

本発明において、ポリアクリドに含有せしめる金属ヘロゲン化物とは、次の元素からなる化合物をいう。

すなわち、金属とは元素周期表の1~4族、10~11族、4族の中から任意に選ばれた元素であり、ヘロゲンとは元素周期表の17族の中から

11557-185349 (2)

任意に選ばれた元素である。

本発明で含有せしめる金属ヘロゲン化物の中で好ましいものは、次の構成を有するものである。すなわち、

(1) 金属ヘロゲン化物を形成する金属のうち、少なくとも一つの金属の第一イオン化ポテンシャルが1.0eV以下であるもの。

(2) 金属ヘロゲン化物を形成する金属が、10族のみから成る場合は、少なくとも一つの金属のイオン化ポテンシャルが1.0eV以下であるもの。

本発明で含有せしめる金属ヘロゲン化物の代表例としては、次を示すようなものがあるが、もちろんこれに限られるわけではない。

(1) 塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、硫化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、硫化カルシウム、塩化ストロンチウム、

(2) 塩化リチウム、臭化リチウム、硫化リチウム、

(3) 塩化コバルト、塩化銅、塩化亜鉛、臭化コ

バルト、臭化亜鉛、塩化ニッケル、

(4) 塩化ベリリウム、塩化ランタン、塩化マリウム、塩化セリウム、塩化タングステン、

(5) 臭化銀、臭化マンガン、

(6) 塩化カルシウムカリウム、塩化アルミニウムナトリウム、塩化マグネシウムナトリウム、

また、2種以上の金属ヘロゲン化物を含有せしめる場合は、任意の組み合わせで選択して用いられる。

本発明で用いるポリアクリドとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアクリド、および、それらの重合体、そしてポリヘキサメチレンイソフタレート、ポリヘキサメチレン（イソフタレート/テレフタレート）重合体、ポリメタクリレンアジペート、ポリメタクリレン/テトラリンアジペート、ポリメタクリレン/ベンゾチレンアジペートなどの芳香族ポリアクリドが挙げられる。特に好ましいポリアクリドとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66重合体（重量含有率が95/5~80/20の範囲のもの）、ポ

リヘキサメチレンイソフタレート、ポリメタクリレンアジペートなどをとる。もちろんこれらは単独で用いてもよいし、また3成分以上をブレンドしたもの、例えば、ナイロン6とポリメタクリレンアジペートのブレンドのように、脂肪族ポリアクリドと芳香族ポリアクリドをブレンドして用いてもよい。

本発明のフィルムの特徴としては、単層フィルム、二層フィルム、多層フィルムといふれてもつてもよいが、特に二層フィルムが好ましい。なお、本発明のフィルムは、他の基板上に形成されたフィルムでもつてもよい。

次に本発明フィルムの特徴的な点について説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。

ポリアクリドに金属ヘロゲン化物を含有せしめる方法としては、ポリアクリドの重合液、重合中、あるいは重合後に金属ヘロゲン化物を添加してもよい。あるいはポリアクリドのベークまたはプレバークに金属ヘロゲン化物を混合してもよい。

また、ポリアクリドベークまたはプレバーク

はいつたん作られたポリア（ド）系膜、一軸延伸、二軸延伸フィルムを金属ヘロゲン化合物の溶液中に浸漬せしめる方法でもつてもよい。また、ポリア（ド）には必要に応じて各種の顔料（例えば、チタン、セリウム、スチブリン酸カルシウム、エタレンビスステアリン酸、（ド）などを添加してもよい。

次にポリア（ド）としてアイオン6を用いた場合の一例を説明する。アイオン6は金属ヘロゲン化合物を所定量だけ添加した膜状物を、260〜300℃でシート状に延伸し出し、これを30〜60℃に冷却して固化せしめ、系膜フィルムを作る。次に系膜フィルムを30〜140℃に加熱し、延伸速度10〜10⁶/分で長手方向に2.5〜4.5倍に延伸する。この一軸延伸フィルムを60〜140℃に加熱し、延伸速度1×10⁶〜4×10⁶/分で短方向に3.0〜5.0倍延伸する。この必要に応じて、180〜220℃で0.5〜1.0秒間熱処理する。またフィルムを屈曲化度をより高くしたい場合には、熱処理時間を長くしたり、延伸速度を行

なつてもよい。以上の記述は長手方向、短方向の膜に延伸する場合について述べたが、この順序を逆にしてもよいし、長手、短方向に同時に延伸してもよい。このようにして得られた二軸延伸フィルムは金属ヘロゲン化合物（溶液中、溶液中、浸漬法中等）や大気中を通過してもよいのは明らかである。

本発明のフィルムは上記のごとく、金属ヘロゲン化合物を含む半導体ポリア（ド）フィルムであればよいが、本発明のフィルムは金属ヘロゲン化合物を含むしない重合膜層用ポリマー層を設けた重合膜層フィルムとすることにより、本発明のフィルムの特徴を、より一層実用せしめることが出来る。この場合の重合膜層フィルムは、系膜の、または一軸延伸された本発明フィルムの上に、重合膜層用ポリマーを重合膜層し、必要ならばその膜を長手方向および/または短方向に延伸して製造する。また必要に応じてアンコーヤー層を設けることも出来る。この場合の所望の重合膜層用ポリマーとしては、アイオン6、

アイオン64、アイオン410、アイオン412、アイオン11、アイオン12、ポリメチルシリレンアジペイト、ポリヘキサメチレンイソフタル（ド）などのポリア（ド）、ポリエタレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、"アブザー"（三塩化化学製）、"アーレン"（デュポン製）、"セルダグラス"（東芝ベークライト製）などのエポキシポリオレフィンなどであるが、フィルム製造時のフィルム厚さなどの生産性を考え合せて、最も好ましい重合膜層用ポリマーはポリア（ド）である。

また、ポリア（ド）として、くり返し単位中のメチレン基数とア（ド）基数の比（C₂/R₂CO）が5以上、好ましくは7以上の脂肪族ポリア（ド）を好むが、新水性、新油性、新レオト性などの点から望ましい。またこの重合膜層フィルムは、重合膜層（金属ヘロゲン化合物を含む膜層）を形成し、それぞれ1μm以上、好ましくは3μm以上にすることが、新水性、新油性、新レオト性などの点から望ましい。またこの重合膜層フィ

ルムの厚みは膜厚比として、金属ヘロゲン化合物を含む層厚と重合しない層厚との比、A/Bは金属ヘロゲン化合物を含むポリア（ド）膜厚より、それぞれ0.5以上1.5以下にすることが望ましい。すなわち、内層のポリア（ド）がアイオン6、アイオン64などのような脂肪族ポリア（ド）の場合は、A/Bが1以上好ましくは2.5以上、ポリア（ド）がヘキサメチレンイソフタル（ド）のような芳香族の芳香族ポリア（ド）の場合は、A/Bが0.4以上、好ましくは1以上、ポリア（ド）がメチルシリレンアジペイトのような脂肪族の芳香族ポリア（ド）の場合は、A/Bが0.1以上、好ましくは0.4以上であるように、設定することが、ガス透過性の点から望ましい。

ここでこの重合膜層フィルムは製造法について説明するが、説明を簡便化するため、重合膜層用ポリマーとしてアイオン410を用いた場合の一例を説明する。アイオン6は金属ヘロゲン化合物を所定量だけ添加した膜状物と金属ヘロゲン化合物を含むアイオン410とを、それぞれ2台の押出機

に供給し、それぞれのボーマを20〜300リで溶解し、3層重合用アンプナーを通して、金属ヘロゲン化物を含むアロン6層が内層に、金属ヘロゲン化物を含むアロン610層が外層になるような3層の膜部をシート状に押し出しこれを30〜60センチメートルに切断して硬化せしめ重合フィルムを作る。この3層構造の重合フィルムを50〜140センチメートルに切断し、延伸速度 $10^4 \sim 10^5$ /分で長手方向に2.5〜4.5倍延伸する。この一軸延伸フィルムを60〜140センチメートルに切断し、延伸速度 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^5$ /分で短手方向に30〜50倍に延伸する。この必要に応じて、180〜220度で25〜100秒間熱処理する。またフィルムの商品化度をより高くしたい場合には熱処理時間を長くしたり、硬化処理を行なつてもよい。

本発明の金属ヘロゲン化物を含むポリアイドフィルムは、金属ヘロゲン化物の組成とその含有量を適当に規定することにより、金属ヘロゲン化物とポリアイドとの所望な相互作用によつて、

- イ ロン66、アロン610、アロン612、アロン11、アロン12、メチルシリコンアジバシドなどのポリアイドを用いることにより、耐ギム性、耐レトリート性、強度性をさらに優れたフィルムとすることが出来る。
- ロ 重合用ボーマとして、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンを用いることにより、耐湿性をさらに優れたフィルムとすることが出来る。

金属ヘロゲン化物を含むポリアイドフィルムに比べ、次のように特徴を有する。

- III 酸素、窒素、炭酸ガス、水蒸気、ヘリウム、アルゴンなどのガス透過性が極端に小さくなる（例えば、酸素透過性が、金属ヘロゲン化物を含むポリアイドフィルムの場合以下になる）。
- ロ フィルムの強さが強くなり、後加工（印刷工程、包封工程など）での肉厚性が向上する。
- ロ 光学、ポリアイドは、生産性に最も優れている重合二軸延伸法を用いてフィルム化することが極めて難しいボーマであるが、金属ヘロゲン化物を含むことによつて、たやすく重合二軸延伸できるように、生産性を向上させることが出来る。

また、本発明のフィルムの外層に、金属ヘロゲン化物を含む内層を設けた複合膜フィルムとすることにより、上記の効果を更に、さらに次のような効果を付与することが出来る。

- III 複合膜用ボーマとして、アロン6、ナ

- ロ 重合用ボーマとして、“アドマー”（三山石油化学工業）や“アールン”（デュポン社）などを用いることにより、耐湿性、ヒーローム性を優れたフィルムとすることが出来る。

以上述べたように、本発明フィルムはポリアイドフィルムの特長を継承し、すなわち、強度性、耐熱性、透明性などを備うことなく、上記のように優れた特性を兼ね備えているので、次のような用途に広く用いられる。

- III 酸素による劣化や変質を防ぐためのフィルム（メチルシリコン、シリコン、シリコンなど）の包膜。
- ロ 高湿度環境（レトリート処理）の必要のある食品（野菜類、水産類、畜産類など）の包装。
- ロ 腐食の防止を防ぐための食品や嗜好品（コーヒー、炭酸、果糖など）の包膜。
- ロ 酸化防止と強度性が共に要求される機械用品の包膜。

ここで本発明で用いている用語の説明、および特許請求の範囲と各語をまとめるので述べておく。

(4) 購買方針

◎ 历史典故

□

(4) 金属の還元電位による酸化還元反応

112657-105344 (5)

田 金屋いさん〇福屋平屋

寒 風 烈 烈

通口が更しく小さくあることが分かる。

3402

-329-

つた。この正置性フィルムを70℃で予熱し、紫外線ビームで加熱しつつ、長手方向に2倍延伸した。この延伸は2倍のロールの速度で行なわれ、延伸速度は10⁴/分であつた。延伸後は20℃の室内ロールを1つけて急冷し一軸延伸フィルムを得た。

このフィルムをスチレンに溶け込み、10℃で凝固しつつ縦方向に40倍延伸した。延伸速度は5×10⁴/分とした。以後195℃で0.5秒間等張熱固定した後、同じ速度でフィルムを元の0.5秒間延伸させて無延伸状態とし、以後再び同速度で1.5秒間等張熱固定した後、急冷して二軸延伸三層フィルムを作つた(フィルム厚みは中間層が9μ、両外層が各々3μ、計15μであつた)。このフィルムの中層層における還元リチウム含有量は0.4μであつた。このフィルム中の還元過渡性を測定したところ、3層延伸フィルム全体として、15μあたり2.8e/v、2.4e/vであり、全高ヘロゲン化物を含まない15μのナイロン6フィルムより若干小さい値を示

した。また、このフィルム中の還元過渡性は15μあたり1.85e/v、2.4e/vであり、還元過渡性による還元過渡性の増大や、フィルム中の還元過渡性などはほとんど見られなかつた。ただし還元過渡性とは120℃のステレン溶液中で5分間処理することを意味する。

表1. 比較例1~5

表1. 比較例2の還元リチウムに代わり、還元カルシウム(還元カルシウム還元カルシウム・還元カルシウム)を20μμμ添加して、表1. 2と同様に、還元カルシウムを含むナイロン6層の両外層と、還元カルシウムを含まないナイロン6層の中間層となるような3層延伸の二軸延伸フィルムを作つた(フィルム厚さは表1. 2と同じ)。このフィルムの中層層における還元カルシウム含有量は0.5μμμであり、還元過渡性は、3層延伸フィルム全体として、15μμμあたり2.7e/v、2.4e/vと、小さい値を示した。またこのフィルム中の還元過渡性は15μμμあたり2.5e/v、2.4e/vであり、還元過渡性による還元過渡性の増大

や、フィルム中の還元過渡性などはほとんど見られなかつた。

しかし、中間層の還元過渡性やその含有量を表1. 2の比較例1~5のようにした場合のフィルムは、表1. 2に示したように還元過渡性を小さくすることができた。

表 1

比較例	中 間 層 の 添 加 成			両 外 層 の 添 加 成	還元過渡性
	ナイロン6	還元カルシウム	還元カルシウム含有量(μμμ)	ナイロン6	
比較例1	ナイロン6	還元カルシウム	0.5	ナイロン6	100
比較例2	ナイロン6	還元カルシウム	1.50	ナイロン6	100
比較例3	ナイロン6	還元カルシウム	0.2	ナイロン6	100
比較例4	ナイロン6	還元カルシウム	0.4	ナイロン6	100
比較例5	ナイロン6	還元カルシウム	0.5	ナイロン6	100
比較例6	ナイロン6	なし	0	ナイロン6	100

(注) 還元過渡性の単位、中間層に還元過渡性を示さない時、すなわち、ナイロン6のみ、の還元過渡性は100とし、両外層の還元過渡性を示し、

実施例4、5、比較例4、7

実施例3の3層複合膜用フィルム（厚み0.5mm）を、中間層を11μm、両外層を各々2μmに改変し、また外層原料をアイオン12（以下「アイオン」）CM-5051（PX-2）に改変した二層複合フィルム（実施例4）を作った。この3層複合膜用フィルム（厚み0.5mm）の中間層における塩化カルシウム含有量は45μmであり、酸素透過性は3層複合膜用フィルム全体として、15μmあたり27cc/m²・24hrという小さい値を示した。またこのフィルム（厚み0.5mm）の酸素透過率は18cc/m²・24hrであった。

また、実施例3の3層複合膜用フィルム（厚み0.5mm）を、中間層を13μm、両外層を1μmに改変した二層複合フィルム（実施例5）を作り、それぞれの特性を表2に示した。しかし、中間層の塩化カルシウム含有量を表2の比較例4、7のようにした時のフィルムは、表2に示したように酸素透過性を小さくすることができなかった。

HD57-185349(7)

	中間層原料 (μm)	両外層原料 (μm)	中間層厚 (μm)	両外層厚 (μm)	酸素透過率 (cc/m ² ・24hr)	塩化カルシウム含有量 (μm)
実施例4	11	2	11	2	27	45
比較例4	11	2	11	2	27	45
比較例7	11	2	11	2	27	45

実施例5

実施例4.2（90℃乾燥中、2.5分で測定した）のアイオン12（以下「アイオン」）CM-5051（PX-2）に、塩化カルシウム（和光純工業製無水塩化カルシウム・試薬特級）を40μm添加して、ヘンシェル（サター）で十分に混合した後、二層複合膜を用いてグラフト状に膜を形成してペレット化した。このペレットを押し出し機で押し出し280℃でシート状に押し出し、炭素繊維30℃でコントロールされたマスタングラムで乾燥固化し、200μmの二層複合フィルムを作った。この二層複合フィルムを40℃で平熱し、外層をヒーターで加熱しつつ、長さ方向に30倍延伸した。この延伸は2層複合膜の両面で行われ、延伸速度は10⁴倍/分であった。延伸速度に2000の延伸ローラーを3つつけて延伸し二層複合フィルムを得た。このフィルムをマスタングラムで平熱し、90℃で加熱しつつ長さ方向に4.5倍延伸した。延伸速度は5×10⁴倍/分とした。195℃で0.5秒間加熱処理した後、同じ温度でフィルム

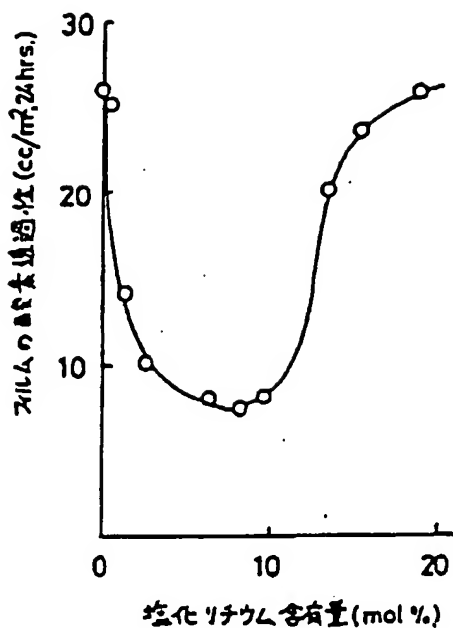
を元の3層複合膜まで加熱処理し、改めて再度同温度で15秒間加熱処理した後、再度二層複合膜用フィルムを作った。このフィルム中の塩化カルシウム含有量は35μmであり、酸素透過率は15μmあたり、11cc/m²・24hrであり、もとのアイオン12二層複合フィルムより、はるかに小さい値を示した。

4. 図面の簡単な説明

図1は、実施例1で作った二層複合フィルム（厚み15μm）の、塩化カルシウム含有量と酸素透過率との関係を示す図である。

発明者 佐々木 隆夫 氏

第1図



115457-185349(8)

手 続 書

昭和 67. 6. 1

57. 6. 1

特許庁長官 審判官 大 臣

1. 事件の表示

昭和54年特許第 54372号

2. 発明の名称

低減用ポリマーフィルム

3. 発明をする者

発明者 佐藤 健一

住 所 東京都中央区日本橋区本町2丁目2番地

名 称 (315) 互 換 式 公 社

代表取締役 伊 藤 正 男

4. 発明の目的

5. 発明の要旨

6. 発明の概要

特許第54372号の発明の要旨

7. 発明の利益

- III 明細書 第10頁8行目
「ヘキサメチレン」を「ポリヘキサメチレン」と修正する。
- IV 同 第10頁10行目
「ポリアクリル酸」を「ポリアクリル酸モノマー」と修正する。
- V 同 第11頁2行目
「アゾブロー」を「アゾブロー」と修正する。
- VI 同 第15頁2行目
「モノマー」を「モノマー」と修正する。
- VII 同 第15頁4行目
「OZ-TRP」を「OZ-TRAP」と修正する。
- VIII 同 第18頁15行目
「CW-2001」を「CW-2001」と修正する。

TRANSLATION

- (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)
(12) Official Gazette for Kokai Patent Applications (A)
(11) Japanese Patent Application Kokai Publication No. S57-185349
(51) Int. Cl.² Ident. Symb. JPO File No.

C 08 L 77/00		6820-4J
C 08 K 3/16	CAM	6911-4J

- (43) Kokai Publication Date: November 15, 1982
Number of Inventions [1]
Request for Examination: Not submitted
(Total of 8 pages in the original Japanese)
-

(54) Polyamide Film For Packaging

- (21) Application Filing No.: S56-54372
(22) Application Filing Date: April 13, 1981
(72) Inventors: Koichi Abe, Toray Industries, Inc., Shiba Plant,
1-1 Sonoyama 1-chome, Ohtsu City

Kenichi Kawakami, Toray Industries, Inc., Shiba Plant,
1-1 Sonoyama 1-chome, Ohtsu City

Toshiya Yoshii, Toray Industries, Inc., Shiba Plant
1-1 Sonoyama 1-chome, Ohtsu City

(71) Applicant: Toray Industries, Inc.
Nihonbashi Muromachi-cho 2-chome
Chuo-ku, Tokyo

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Polyamide Film for Packaging

2. Claim

Polyamide film for packaging containing 1.0-13.0 mol% of at least one type of metal halide.

3. Brief Description of the Invention

The present invention relates to metal halide-containing polyamide films with low gas permeability for use in packaging.

Films formed from polyamides such as poly(ϵ -caprolactam), poly(hexamethyleneadipamide) and the like possess outstanding properties such as tensile strength, tenacity, heat resistance, and the like, and moreover, they are widely used in food packaging and the like, due to their low gas permeability for oxygen and the like. However, greater reductions in oxygen permeability are needed to further extend the storage time for foods and the like.

Heretofore, films produced by coating the surface of polyamide films with low oxygen-permeable polymers typified by polyvinylidene chloride, and films produced by forming composite layers of a saponification product of an ethylene-vinyl acetate copolymer with low oxygen permeability on a polyamide, have been known means for dealing with the above-described needs, but such films have the drawback that when they are treated with a high-temperature sterilization process such as boiling, retorting, or high retorting, not only do the films whiten and swell, but also, the gas permeability of oxygen and the like increases.

Furthermore, such films have the drawback that the productivity becomes quite poor due to the fact that operations such as coating and laminating of different types of polymers are required in the manufacturing process.

The object of the present invention is to eliminate said drawbacks of the prior art, by providing polyamide films with low gas permeability for oxygen, nitrogen, hydrogen, helium, argon, and the like, and specifically, low gas permeability of $\frac{1}{2}$ or less than that of the original polyamide film, without losing the useful properties possessed by polyamide films for packaging films, that is to say, heat resistance, tenacity, transparency, printability, laminatability, and the like.

That is to say, in order to achieve said objective, the present invention possesses the following constitution, namely, that it is characterized in being a polyamide film for packaging containing 1.0-13.0 mol% of at least 1 metal halide.

In the present invention, if the amount of metal halide in the polyamide is not 1.0 mol% or more, and preferably 4.0 mol% or more, the effect of gas permeability reduction is not realized. Furthermore, if the amount of metal halide exceeds 13.0 mol%, the gas permeability rapidly increases. If the polyamide contains 2 or more metal halides, the total metal halide content must be within the above-mentioned range.

In the present invention, the metal halogens added to the polyamide refer to compounds formed from the following elements.

That is to say, the metals refer to any elements selected from Group I A to Group VII A, Group I B to Group IV B, and Group VIII of the Periodic Table, and the halogens refer to any elements selected from Group VII of the Periodic Table.

Advantageous metal halides for use in the present invention possess the following properties:

- (1) At least 1 of the metals in the metal halide shall have a primary ionization potential of 10 eV or lower.

- (2) If the metals forming the metal halide are only from Group I A, the ionic crystal radius of at least 1 of the metals shall be 0.9 or less.

Typical examples of metal halides used in the present invention are given below, but of course, the present invention is not limited thereto.

- (1) Magnesium chloride, magnesium bromide, magnesium iodide, calcium chloride, calcium bromide, and strontium chloride.
- (2) Lithium chloride, lithium bromide, and lithium iodide.
- (3) Cobalt chloride, copper chloride, zinc chloride, cobalt bromide, zinc bromide, and nickel chloride.
- (4) Beryllium chloride, lanthanum chloride, cerium chloride, molybdenum chloride, and chromium chloride.
- (5) Copper bromide and manganese chloride.
- (6) Calcium lithium chloride, aluminum sodium chloride, and magnesium sodium chloride.

It should be noted that when 2 or more types of metal halides are used, any desired combination thereof may be selected.

The polyamide used in the present invention can be an aliphatic polyamide such as Nylon-6, Nylon-66, Nylon-11, Nylon-12, and the like, and copolymers thereof, an aromatic polyamide such as polyhexamethyleneisophthalamide, polyhexamethylene (isophthalamide/terephthalamide) copolymer, poly(*m*-xylyleneadipamide, poly(*m*-xylylene/*p*-xylylene)adipamide, and the like. Examples of particularly advantageous polyamides include Nylon-6, Nylon-66, Nylon-6/66 copolymer (within a copolymer weight ratio range of 95/5 and 80/20), polyhexamethyleneisophthalamide, poly(*m*-xylyleneadipamide), and the like. Of course, these can be used individually, or 2 or more components can be blended, for example, a blend of Nylon-6 and poly(*m*-xylyleneadipamide), so as to use a blend of an aliphatic polyamide and an aromatic polyamide.

The configuration of the film of the present invention can be an undrawn film, a monoaxially drawn film, or a biaxially drawn film, but a biaxially drawn film is particularly advantageous. It should be noted that the film of the present invention can be a film that is applied to another substrate.

The process for producing the film of the present invention is described next, but the present invention is not necessarily limited thereto.

The method for adding the metal halide to the polyamide can be to add the metal halide before polymerizing the polyamide, during polymerization, or after polymerization, or to mix the metal halide with polyamide powder or pellets.

Furthermore, it is also possible to use a process whereby an undrawn, monoaxially drawn, or biaxially drawn film of polyamide produced from polyamide powder or pellets is immersed in a solution of the metal halide. It should be noted that a variety of additives (e.g. talc, silica, calcium stearate, ethylenebis(stearylamide), and the like) can be added, as needed.

Following is an example where Nylon-6 is used as the polyamide. A composition where only a specified quantity of metal halide is added to Nylon-6 and the composition is melt-extruded in sheet form at 260-300°C, and after hardening this by cooling it to 30-80°C, an undrawn film is produced. Next, the undrawn film is heated to 50-140°C, and drawn 2.5-4.5-fold in the longitudinal direction at a drawing speed of 10^4 - 10^6 %/minute. This monoaxially drawn film is heated to 60-140°C, and then drawn 3.0-5.0-fold in the transverse direction at a drawing speed of 1×10^5 to 4×10^4 %/minute. After this, as needed, heat treatment is carried out at 180-220°C for 0.5-10 seconds. Furthermore, in cases where a higher degree of film crystallinity is desired, the heat treatment time can be extended, and wet-heat treatment can be implemented. The above discussion relates to cases where drawing is done in the longitudinal direction and in the transverse direction, but the sequence can be reversed, or lengthwise and transverse drawing can be carried out simultaneously. The resulting biaxially drawn film can of course be subjected to the publicly known corona discharge treatment (in air, in nitrogen, in oxygen gas, and the like) or flame treatment.

The constitution of the film of the present invention can be such that a single layer of polyamide film contains a metal halide, as recited above, but the advantageous effects of the invention can be even better realized by producing a composite laminate film provided with a polymer layer for composite lamination that does not contain the metal halide on both sides of the film of the present invention. In this case, the composite laminate film is produced by the composite lamination of a polymer for composite lamination onto both sides of the film of the present invention which is undrawn or monoaxially drawn, and which can be subsequently drawn in the longitudinal direction and/or in the transverse direction, as needed. Furthermore, an anchor coat adhesive layer can be sandwiched in between as needed. In this case, advantageous polymers for composite lamination include Nylon-6, Nylon-66, Nylon-610, Nylon-612, Nylon-11, Nylon-12, poly(*m*-xylyleneadipamide), and other polyamides, polyethylene, polypropylene, and other polyolefins, "Admer" (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), "Surlyn" (Du Pont), "Moldex" (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), and other modified polyolefins, but polyamides are most advantageous in light of productivity factors at the time of film fabrication such as film layer yield.

Furthermore, from the standpoint of water resistance, oil resistance, retort resistance, and the like, it is desirable to use an aliphatic polyamide with a methylene group/amide group ratio (CH_2/NHCO) of 5 or higher, and preferably 7 or higher in the repeating unit. Furthermore, the thickness of the two outer layers (layers not containing a metal halide) of the composite laminate film should be at least $1\ \mu$ each, and preferably at least $3\ \mu$ each, from the standpoint of water resistance, oil resistance, retort resistance, and the like. Furthermore, the thickness composition ratio of the composite laminate film is the ratio of the layer (A) containing the metal halide and the layer (B) without the metal halide, and A/B is advantageously established as follows, based on the type of polyamide containing the metal halide. That is to say, when the polyamide of the inner layer is an aliphatic polyamide such as Nylon-6, Nylon-66, and the like, the ratio A/B should be 1 or higher, and preferably 2.3 or higher, and when the polyamide is an amorphous aromatic polyamide such as hexamethylene isophthalamide, the ratio A/B should be 0.4 or higher, and preferably 1 or higher, and if the polyamide is an amorphous polyamide such as *m*-xylylene adipamide, A/B

should be 0.1 or higher, and preferably 0.4 or higher, and if the ratios are set in this manner, it is advantageous from the standpoint of gas permeability.

The process for producing composite laminate films is described here, and in order to simplify the explanation, an example is given of the case where Nylon-610 is used as the polymer for composite lamination. A composition with only a specified quantity of metal halide added to Nylon-6 and Nylon-610 that does not contain a metal halide are respectively delivered to 2 extruders, and each polymer is melted at 260-300°C, and passed through a 3-layer composite azoexter, extruding a 3-layer melt into sheet form so as to form an inner layer of Nylon-6 containing a metal halide and two outer layers of Nylon-610 without a metal halide, and this is cooled to 30-80°C, forming an undrawn film. This undrawn film with a 3-layer structure is heated to 50-140°C, and then drawn 2.5-4.5-fold in the longitudinal direction at a drawing speed of 10^4 – 10^6 %/minute. This monoaxially drawn film is heated to 60-140°C, and drawn 3.0-5.0-fold in the transverse direction at a drawing speed of 1×10^5 to 4×10^4 %/minute. Heat treatment can be carried out subsequently for 0.5-10 seconds at 180-220°C as needed. Furthermore, if a further increase in the degree of crystallinity of the film is desired, the heat treatment time can be extended, and wet-heat treatment can be implemented.

The metal halide-containing polyamide film of the present invention possesses the following characteristics, in comparison with polyamide films that do not contain metal halides, due to the fact that the type of metal halide and the quantity thereof are strictly specified, and due to the special interaction of the metal halide and the polyamide.

- (1) Dramatically reduced gas permeability of oxygen, nitrogen, carbonic acid gas, hydrogen, helium, argon; and the like (for example, the oxygen permeability is $\frac{1}{2}$ or less than that of polyamide film that does not contain a metal halide);
- (2) Increased film nerve and enhanced workability in post-processing (printing, packaging, and the like);
- (3) Polyamides are by nature very difficult polymers to form into films using sequential biaxial drawing, which is the most outstanding

method from the standpoint of productivity, but the addition of metal halides makes it possible to implement biaxial drawing easily, thereby making it possible to increase productivity.

Furthermore, due to the fact that a composite laminate film is produced such that the outer two layers of the film of the present invention are provided with a layer without a metal halide, so that in addition to the above-mentioned advantageous effects, the following advantageous effects are provided:

- (1) A film with even greater oil resistance, retort resistance, and tenacity can be produced, due to the use of a polyamide such as Nylon-6, Nylon-66, Nylon-610, Nylon-612, Nylon-11, Nylon-12, *m*-xylylene adipamide, and the like as the polymer for composite lamination.
- (2) A film with even greater moisture permeation-resistance can be produced, due to the use of a polyolefin such as polypropylene, and the like, as the polymer for composite lamination.
- (3) A film with outstanding moisture permeation-resistance and heat-sealing properties can be produced, due to the use of "Admer" (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) or "Surlyn" (Du Pont), and the like as the polymer for composite lamination.

As described above, the film of the present invention combines the above-mentioned outstanding properties without losing the useful properties of polyamide films, e.g. tenacity, heat resistance, transparency, and the like, and can therefore be widely used in the following applications:

- (1) Packaging for medicines and foods (snack foods, candies, bean paste, etc.) to prevent degradation or alteration by oxygen;
- (2) Packaging for foods (livestock products, seafood, dairy products, etc.) requiring high-temperature sterilization (retorting);
- (3) Packaging for foods and luxury items (coffee, green tea, laver, etc.) to prevent dispersion of the flavor;

- (4) Packaging for machine parts that require both rust prevention and strength.

The terminology used in the description of the present invention, as well as the methods of measurement and criteria for evaluation of properties are given below.

- (1) Oxygen permeability of the film

- (a) Method of measurement

Using the oxygen permeability measuring device model OX-TRN 100 manufactured by Modern Control Co., measurements are carried out at a temperature of 20°C and relative humidity of 0%.

- (b) Criteria for evaluation

In cases where the oxygen permeability is $\frac{1}{2}$ or less that of the original polyamide film, the effect of the metal halide is exhibited.

- (2) Measurement of the metal halide content of the film

After subjecting the specimen to dry incineration and forming a solution, the metal is quantified by atomic absorption spectrometry, and the metal halide content is computed from this value.

- (3) Mol%

The mol% used in expressing the metal halide content in the present invention is the number of moles of the metal halide content divided by the number of moles of repeating units of

the polyamide content, multiplied by 100.

(4) Primary ionization potential of the metal

Defined as the energy required to remove one electron from an atom in the ground state, and numerical values are given in B.E. Douglas and D.H. McDaniel, Inorganic Chemistry, vol. 1, p. 40-21 (1968) as cited in the Japanese translation by Yoichi Niimura and Jinzai Hidaka.

(5) Crystal radius of metal ion

The value given on p. 128 of the above-mentioned reference work is used. This value is converted from L. Pauling's univalent radius, taking into consideration the charge of the ion.

In order to make the present invention more readily understandable, Comparative Examples and Working Examples are given, but the present invention is not limited thereto.

Working Example 1

To a Nylon-6 powder (Toray Nylon powder 1001 P) with relative viscosity 2.4 (measured at 25°C in 98% sulfuric acid) was added 6.8 mol% of lithium chloride (Kanto Kagaku Co., anhydrous lithium chloride, special grade chemical), and these were thoroughly mixed with a Henschel mixer, after which the mixture was melt extruded using a biaxial extruder to form a gut-like configuration, and then formed into pellets. These pellets were delivered to an extruder and melt extruded at 270°C to form a sheet. This sheet was wound around a casting drum with the surface temperature controlled to 50°C, and then cooled and solidified to form an undrawn film with a thickness of 170 μm .

After pre-heating this undrawn film at 80°C for 20 seconds with a T.M.

Long Co. film stretcher, it was biaxially drawn simultaneously in the longitudinal direction and in the transverse direction at 3-fold increments each. The drawing speed at this time was 3,000 %/minute. Directly after drawing, heat treatment under tension was carried out at 190°C for 20 seconds. When the lithium chloride content of this film was measured it was found to be 6.3 mol%, almost identical to the quantity added. When the oxygen permeability of the resulting film was measured, it was found to be 8 cc/m² per 15 µm over 24 hours. Furthermore, the amount of lithium chloride that was added was changed to a range of 0-20 mol%, and a biaxially drawn film was produced under exactly the same conditions as above, and the results of measurement of the lithium chloride content and oxygen permeability of these films were combined with the above-mentioned results and given in FIG 1. FIG. 1 shows that oxygen permeability is significantly reduced only when the lithium chloride content is within a certain range.

Working Example 2

To Nylon-6 pellets (Toray "Amiran" CM-1021T) with relative viscosity 3.4 (measured at 25°C in 98% sulfuric acid) was added 9.0 mol% of lithium chloride (Kanto Kagaku Co., anhydrous lithium chloride, special grade chemical), and these were thoroughly mixed with a Henschel mixer, after which the mixture was melt extruded using a biaxial extruder, and then formed into pellets. These pellets were delivered to an extruder and melt extruded at 280°C to form a gut-like configuration, and then formed into pellets. These pellets were delivered to an extruder, melted at 285°C and Nylon-6 pellets (Toray, "Amiran" CM-1021T) with a relative viscosity of 3.4 (measured at 25°C in 98% sulfuric acid) were delivered to another extruder, and melted at 270°C. These molten polymers were co-extruded to form a 3-layer sheet with an inner layer of Nylon-6 containing lithium chloride, and two outer layers without Nylon-6, using a casting drum with the surface temperature controlled to 50°C, to cool and solidify them to form an undrawn film with a thickness of 190 µm. The thickness of the Nylon-6 layers without the outer layer of lithium chloride were each 38 µm. This undrawn film was pre-heated at 70°C, and, while heating with an IR heater, it was drawn in the longitudinal direction 3.2-fold. Drawing was carried out using 2 sets of rollers at different speeds, and the drawing speed was 10⁵ %/minute. Immediately after drawing, the film was wound around a quick-cool roller at 20°C and quick-cooled, resulting in a monoaxially

drawn film.

This film was delivered to a tenter and drawn transversely 4.0-fold while heating to 100°C. The drawing speed was 5×10^3 %/minute. Then, after thermal setting under tension at 195°C for 0.5 seconds, the film width was relaxation heat treated by imparting a 5% relaxation to the original width, and after thermal setting under tension again at the same temperature for 1.5 second, it was gradually cooled to room temperature, resulting in a biaxially drawn 3-layer film (the thickness of the intermediate layer was 9 μm , and the thickness of the 2 outer layers was 3 μm each, for a total film thickness of 15 μm). The lithium chloride content of the intermediate layer of the film was 8.0 mol%. The oxygen permeability of this film was 9.8 cc/m² per 15 μm over 24 hours for the entire 3-layer composite film, which is a much lower value than that for 15 μm Nylon-6 film that does not contain metal halide. After retort treatment of this film, the oxygen permeability was 10.5 cc/m² per 15 μm over 24 hours so there was almost no increase in oxygen permeability and almost no film whitening due to retort treatment. It should be noted that retort treatment refers to treatment for 5 minutes at 120°C under steam vapor pressure.

Working Example 3 and Comparative Examples 1-5

7.0 mol% of calcium chloride (Kanto Kagaku Co., anhydrous calcium chloride, special grade chemical) was added instead of the lithium chloride of Working Example 2, and, as in Working Example 2, a 3-layer biaxially drawn film was produced so that the Nylon-6 inner layer contained calcium chloride and the two outer layers contained Nylon-610 layers without calcium chloride. (The film thickness was as in Working Example 2). The calcium chloride content of the intermediate layer of the film was 6.5 mol%, and the oxygen permeability was 8.7 cc/m² per 15 μm over 24 hours for the entire 3-layer composite film. Furthermore, after retort treatment, the oxygen permeability of the film was 9.5 cc/m² per 15 μm over 24 hours, so there was almost no reduction in performance or film whitening due to retort processing.

However, it was not possible to reduce the oxygen gas permeability of the films of Comparative Examples 1-5 with the intermediate layer additive types and quantities given in Table 1.

Table 1

	Intermediate Layer			Outer-layer Material	Oxygen Permeability
	Polymer	Additive	Mol%		
Working Ex.3	Nylon-6	Calcium chloride	6.5	Nylon-610	33
Comp. Ex. 1	Nylon-6	Calcium Chloride	15.0	Nylon-610	93
Comp. Ex. 2	Nylon-6	Calcium chloride	0.2	Nylon-610	100
Comp. Ex. 3	Nylon-6	Calcium sulfate	6.6	Nylon-610	100
Comp. Ex. 4	Nylon-6	Titanium oxide	6.5	Nylon-610	100
Comp. Ex. 5	Nylon-6	None	0	Nylon-610	100

Note: The oxygen permeability of the product that does not contain any additive in the intermediate layer, i.e., that only contains Nylon-6 is referenced as 100.

Working Examples 4 and 5; Comparative Examples 6 and 7

The thickness configuration of the 3-layer composite laminate film of Working Example 3 was modified so that the intermediate layer had a thickness of 11 μm , and the two outer layers had a thickness of 2 μm each, and the outer-layer material was changed to Nylon-12 (Toray, "Amiran" CM-5051 FX-2), and a biaxially drawn film (Working Example 4) was produced. The calcium chloride content of the intermediate layer of this 3-layer composite laminate film was 6.5 mol%, and the oxygen permeability was a low 7.7 cc/m² per 15 μm over 24 hours for the entire 3-layer composite laminate film. After this film was subjected to retort treatment, the oxygen permeability was 8.8 cc/m² over 24 hours.

Furthermore, the thickness configuration of the 3-layer composite laminate film of Working Example 3 was modified so that the intermediate layer was 13 μm and the two outer layers were 1 μm each, and a biaxially drawn film (Working Example 5) was produced, and possessed the properties given in Table 2. However, as shown in Table 2, it was not possible to reduce the oxygen permeability of the films with the

intermediate layer additives and contents of Comparative Example 6 and 7 given in Table 2.

Table 2

	Intermediate Layer (A)			Outer Layer (B)	Thickness Ratio B/A/B (μm)	Oxygen Permeability	
	Polymer	Additive	Mol%			Before retort process	After retort process
Act. Ex. 4	Nylon-6	Calcium chloride	6.5	Nylon-12	2/11/2	30	34
Act. Ex. 5	Nylon-6	Calcium chloride	6.5	Nylon-12	1/13/1	25	38
Comp. Ex. 6	Nylon-6	Calcium carbonate	6.5	Nylon-12	2/11/2	100	160
Comp. Ex. 7	Nylon-6	Calcium carbonate	6.5	Nylon-12	1/13/1	100	160

Comparative Example 5

To Nylon-6 pellets (Toray "Amiran" CM-1041) with relative viscosity 4.2 (measured at 25°C in 98% sulfuric acid) was added 4.0 mol% of strontium chloride (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., anhydrous strontium chloride, special grade chemical), and these were thoroughly mixed with a Henschel mixer, after which the mixture was melt extruded using a biaxial extruder, and then formed into pellets. These pellets were delivered to an extruder and melt extruded at 280°C to form a sheet, and cooled and solidified with a casting drum with the surface temperature controlled to 50°C, forming an undrawn film 200 μm thick. This undrawn film was pre-heated at 60°C, and, while heating with an IR heater, it was drawn in the longitudinal direction 3.0-fold. Drawing was carried out using 2 sets of rollers at different speeds, and the drawing speed was 10⁵ %/minute. Immediately after drawing, the film was wound around a quick-cool roller at 20°C and quick-cooled, resulting in a monoaxially drawn film.

This film was delivered to a tenter and drawn transversely 4.5-fold while heating to 90°C. The drawing speed was 5×10^3 %/minute. Then, after thermal setting under tension at 195°C for 0.5 seconds, the film width was relaxation heat treated by imparting a 5% relaxation to the original width, and after thermal setting under tension again at the same temperature for 1.5 second, it was gradually cooled to room temperature, resulting in a biaxially drawn film. The strontium content of this film was 3.5 mol%, the oxygen permeability was 11 cc/m² per 15 µm over 24 hours, which is much lower than the original Nylon-6 biaxially drawn film.

4. Brief Description of the Drawings

FIG. 1 is a graph showing the relationship between oxygen permeability and lithium chloride content of the monolayer biaxially drawn film with thickness 15 µm produced in Working Example 1.

FIG. 1

AMENDMENT OF PROCEEDINGS

June 21, 1982

To: The Commissioner of the Japanese Patent Office, Kazuo Wakasugi

1. Case Identification

Japanese Patent Application No. 54372 for the year 1981

2. Title of the Invention

Polyamide Film for Packaging

3. Party Filing the Amendment

Relationship to the Case: Patent Applicant

Address: 2 Nihonbashi Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo

Name: (315) Toray Industries, Inc.

Chief Executive Officer: Masahiro Itoh [official seal]

4. Date of Amendment Directive

Voluntary amendment

5. Number of inventions added by the amendment

None

6. Object of the Amendment

“Detailed Description of the Invention” portion of the Specification

7. Content of the Amendment

[JPO stamp bearing the date 6/21/1982]

- (1) Page 10 line 8 of the Specification [page 6 line 27 of this translation]
“hexamethylene” is amended to “polyhexamethylene”
- (2) Page 10 line 10 of the Specification [page 6 line 29 of this translation]
“*m*-xylylene” is amended to “poly(*m*-xylylene”
- (3) Page 11 line 2 of this Specification [page 6 line 39 of this translation]
“azopter” is amended to “adapter”
- (4) Page 13 line 2 of this Specification [page 8 line 2 of this translation]
“*m*-xylylene” is amended to “poly(*m*-xylylene”
- (5) Page 15 line 4 of this Specification [page 9 line 6 of this translation]
“OX-TRN” is amended to “OX-TRAN”

(6) Page 18 line 13 of this Specification [page 11 line 3 of this translation] "CM-2001T" is amended to "CM-2001"

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.